IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Tetsuro YAMATE

Serial Number: Not Yet Assigned

Filed: April 9, 2004

For: CHEMILUMINESCENT COMPOSITION

Attorney Docket No.: 030486
Customer No.: **38834**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

April 9, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2003-108501, filed on April 14, 2003

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 50-2866.

Respectfully submitted,
WESTERMAN, HATTORI, DANIELS & ADRIAN, LLP

Sadao Kinashi
Reg. No. 48,075

1250 Connecticut Avenue, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20036
Tel: (202) 822-1100
Fax: (202) 822-1111
SK/ll

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００３年　４月１４日

出願番号
Application Number: 特願２００３－１０８５０１

[ST. 10/C]: ［ＪＰ２００３－１０８５０１］

出願人
Applicant(s): 株式会社ルミカ

２００３年１２月１０日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００３－３１０２２９３

【書類名】　特許願
【整理番号】　P030414
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　C09K 11/07
【発明者】
　【住所又は居所】　福岡県古賀市糸ヶ浦６５番地　株式会社ルミカ内
　【氏名】　山手　哲郎
【特許出願人】
　【識別番号】　000230630
　【氏名又は名称】　株式会社ルミカ
　【代表者】　原田　士郎
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】　036722
　【納付金額】　21,000円
【提出物件の目録】
　【物件名】　明細書　1
　【物件名】　要約書　1
【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　化学発光組成物

【特許請求の範囲】

【請求項１】　過酸化水素を含んだ組成物と修酸エステル、蛍光物質を含んだ組成物の混合により、化学発光を呈する系において、修酸エステル及び蛍光物質の溶媒として、アセチルクエン酸エステル又はアセチルクエン酸エステルを含む有機溶媒を使用したことを特徴とする化学発光組成物。

【請求項２】　過酸化水素を含んだ組成物と修酸エステル、蛍光物質を含んだ組成物の混合により、化学発光を呈する系において、修酸エステル及び蛍光物質の溶媒として、アセチルクエン酸エステル及び安息香酸エステルを使用した化学発光組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明が属する技術分野】

本発明は、化学発光の有機溶媒として使用されている、フタル酸ジブチルに代る新規な溶媒を使った化学発光組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

化学発光組成物に関する発明は特許公告昭５３－４７７９８号をはじめ、多数なされている。これらの発明に使用されている有機溶媒の代表例がフタル酸ジブチルであり、実際市場に出回っている棒状化学発光体の溶媒も上記のものである。種々の溶媒の中でフタル酸ジブチルが選ばれた理由は、この溶媒は修酸エステルの溶解度が充分であり、また発光性能も良好であり且つ貯蔵安定性も良い為である。しかし、近年フタル酸ジブチルは環境ホルモンの疑いがある為、国によっては使用禁止又は禁止の方向へむかっている。

【０００３】

本発明は、フタル酸ジブチルに代わる有機溶媒であって、人体に安全で、且つ貯蔵性に優れ、発光性能の良好な化学発光組成物を提供することを目的とする。

【０００４】

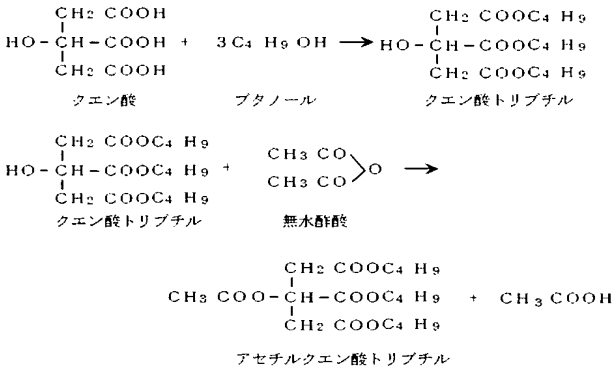
【課題を解決するための手段】

化学発光組成物中の１成分である、修酸エステルは例えば、ビス（２，４，５－トリクロロ－６－カルボブトキシフェニル）オキザレートやビス（２，４，５－カルボペントキシフェニル）オキザレート（以下ＣＰＰＯと略す）等が代表例である。化学発光組成物中の有機溶媒は、人体に対する安全性と共に,このＣＰＰＯが希望する濃度まで、溶解することが必要である。種々の実験の結果、アセチルクエン酸エステルが良好な溶媒として見い出された。アセチルクエン酸エステルの代表例であるアセチルクエン酸トリブチルの安全性を下記に示す。

アセチルクエン酸トリブチル（以下ＡＴＢＣと略す）の製法はクエン酸とブタノールのエステル化反応でクエン酸トリブチルを作り、次にクエン酸のＯＨ基を封じる為、無水酢酸でアセチル化する。

【０００５】

表１



【０００６】

この物質は古くから食品関係溶可塑剤として定評があった。表１の反応式から明らかな様に、反応に使用する原料のクエン酸は食物からの分離であり（現在はトウモロコシから）、ブタノールはアルコール、酢酸は酢である。従って、安全性は高い。イギリスＢ．Ｐ．ＦＳＥＣＯＮＤ　ＲＥＰＯＲＴでは毒性係数Ｔ＝１００で安全係数はもっとも高い。米国・ＦＤＡでも安全性を広く認めている（ＦＤＡ.Ｎｏ１７５．１０５　１７５．３００　１７５．３２０　１７８．３９１０　１８１．２７）。因みに塩ビ食品衛生協議会のＰＬ承認Ｎｏ．はＢ－４－（３）である。

【０００７】

ＣＰＰＯはアセチルクエン酸トリブチルに約０．０８３モル／Ｌ溶解し、アセチルクエン酸トリエチルは０．０４１モル／Ｌ溶解する。この溶媒を用いた発光性能は充分満足するものであった。

下記にフタル酸ジブチルとＡＴＢＣを溶媒として使用した発光データを示す。

調合１．フタル酸ジブチル１Ｌに１－クロロビスフェニルエチニルアントラセン（以下１－ｃ　ＢＰＥＡと略す）０．００７モルとＣＰＰＯ　０．０８３モルを加え加熱溶解する。

調合２．アセチルクエン酸トリブチルＡＴＢＣ１Ｌに上記と同様１－ｃ　ＢＰＥＡ　０．００７モル、ＣＰＰＯ　０．０８３モルを加え加熱溶解する。

上記の調合１の溶液０．８４ｃｃに酸化液０．４２ｃｃを加え、混合し発光させる。

調合２の溶液０．８４ｃｃに酸化液０．４２ｃｃを加え、混合、発光させる。

【０００８】

表２

発光時間と輝度

経過時間	2分	15分	60分	120分	180分	240分	300分	360分
フタル酸ジブチル溶液	37060	24160	13420	6754	3150	1648	797	451
ＡＴＢＣ溶液	35640	21960	12200	6140	3030	1600	810	480

測定時温度２３℃

数値の単位（カンデラ）ｍｃｄ/m^2　（ミノルタ製輝度計使用）

【０００９】

なお、この時の酸化液は下記の組成のものである。

調合３．アセチルクエン酸トリエチル４００ｃｃにｔ－ブタノール１００ｃｃを加え、これに８５％の過酸化水素水を５％（重量割合）加え、さらにサリチル酸ナトリウム０．０００８モル／Ｌ加え溶解したものである。

測定結果、数値としては、多少の差があるが、肉眼では差は感じられない。この酸化液中のアセチルクエン酸トリエチルをフタル酸ジメチルに替えても、ほぼ同様の輝度データが得られた.

【００１０】

従来使用されているフタル酸ジブチル溶媒に溶解しているＣＰＰＯ濃度はこれよ

り幾分高く０．１３～０．１６モル／Ｌである。アセチルクエン酸トリブチルにＣＰＰＯを同じ濃度まで加熱溶解は可能であるが、製品化した後の長期貯蔵時の気温等により結晶が析出する場合がある。そこでトルエン、キシレン等の芳香族化合物、アセトン等のケトン類,安息香酸エステル等の有機溶媒を加える事により充分な溶解度が得られるようにしたのである。例えばアセチルクエン酸トリブチリルに安息香酸エステル中の安息香酸ベンジルを加えると、ＣＰＰＯが充分に溶解することを見い出した。例えばＡＴＢＣ８０％安息香酸ベンジル２０％（容量割合で）の場合は、ＣＰＰＯが約０．１８８モル／Ｌ溶解する。またＡＴＢＣ７０％安息香酸ベンジル３０％の場合はＣＰＰＯが約０．２２６モル／Ｌ溶解する。上記の安息香酸ベンジルのかわりに安息香酸ブチルを使用しても溶解度はほぼ同じ傾向を示す。

【００１１】

次に過酸化水素を含んだ組成物中の溶媒は、溶媒１Ｌ中に濃度８０～９０％の過酸化水素水が１～８％（重量割合）溶解できるものであればよい。一例を上げるとアセチルクエン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸メチル、ｔ－ブタノール、酢酸エチル、ジエチルエーテル等の一種又は二種以上を組み合わせて用いる。なおこの溶媒中にサリチル酸ナトリウム等の触媒を添加する。

【００１２】

次にＡＴＢＣに安息香酸ベンジルの添加量を増やしていった時の発光特性を下記に示す。

溶媒ＡＴＢＣのみのものを組成Ａとする。

ＡＴＢＣに安息香酸ベンジルを１０％（容量割合）加えたものを組成Ｂ

ＡＴＢＣに安息香酸ベンジルを２０％（容量割合）加えたものを組成Ｃ

ＡＴＢＣに安息香酸ベンジルを３０％（容量割合）加えたものを組成Ｄ

ＡＴＢＣに安息香酸ベンジルを４０％（容量割合）加えたものを組成Ｅ

ＡＴＢＣに安息香酸ベンジルを５０％（容量割合）加えたものを組成Ｆ

ＡＴＢＣに安息香酸ベンジルを６０％（容量割合）加えたものを組成Ｇ

ＡＴＢＣに安息香酸ベンジルを７０％（容量割合）加えたものを組成Ｈ

ＡＴＢＣに安息香酸ベンジルを８０％（容量割合）加えたものを組成Ｉ
ＡＴＢＣに安息香酸ベンジルを９０％（容量割合）加えたものを組成Ｊ
安息香酸ベンジルのみのものを組成Ｋとする。

【００１３】

表３

単位カンデラ（ｍｃｄ/ｍ²）　測定温度２３℃

	2分	15分	60分	120分	180分	240分	300分	360分
組成A	35220	20600	11200	6630	4580	3560	2620	2390
組成B	35570	20000	11250	7150	4830	3890	2760	2470
組成C	32320	18780	10680	6520	4940	3840	2860	2100
組成D	32800	17260	10380	6780	4920	3950	3050	2480
組成E	31220	17710	10240	6780	4780	4000	3000	2620
組成F	29630	16130	9690	5460	4420	3600	2780	2400
組成G	27560	15470	8100	5540	3900	3380	2700	2280
組成H	27450	14980	9150	5420	4060	2970	2430	1990
組成I	26660	13520	8820	5180	3700	2770	2250	1810
組成J	25540	14050	8380	4950	3290	2360	1900	1490
組成K	24950	13720	8010	4560	2950	2000	1580	1180

【００１４】

なお、上記データは各溶媒に、ＣＰＰＯ　０．１６４モル／Ｌ、１－ｃＢＰＥＡ　０．００７４モル／Ｌ加えたものであり、この溶液０．８４ｃｃに酸化液０．４２ｃｃを加える。酸化液は調合３と同じものを使用した。この酸化液の溶媒にフタル酸ジメチルを使用しても、ほぼ同様の数値が得られた。

【００１５】

次にＡＴＢＣに安息香酸ブチルの添加量を増やしていった時の発光特性を下記に示す。

溶媒ＡＴＢＣのみのものを組成Lとする。
ＡＴＢＣに安息香酸ブチルを１０％（容量割合）加えたものを組成Ｍ
ＡＴＢＣに安息香酸ブチルを２０％（容量割合）加えたものを組成Ｎ
ＡＴＢＣに安息香酸ブチルを３０％（容量割合）加えたものを組成Ｏ
ＡＴＢＣに安息香酸ブチルを４０％（容量割合）加えたものを組成Ｐ
ＡＴＢＣに安息香酸ブチルを５０％（容量割合）加えたものを組成Ｑ
ＡＴＢＣに安息香酸ブチルを６０％（容量割合）加えたものを組成Ｒ

ＡＴＢＣに安息香酸ブチルを７０％（容量割合）加えたものを組成Ｓ

ＡＴＢＣに安息香酸ブチルを８０％（容量割合）加えたものを組成Ｔ

ＡＴＢＣに安息香酸ブチルを９０％（容量割合）加えたものを組成Ｕ

安息香酸ブチルのみのものを組成Ｖとする。

【００１６】

表４

単位　（ｍｃｄ／ｍ²）　測定温度２３℃

	2分	15分	60分	120分	180分	240分	300分	360分
組成L	34070	18790	9890	7730	4140	3700	2940	2400
組成M	34870	20240	10400	7140	4100	3790	2920	2380
組成N	33620	20090	10730	7030	4690	3890	3090	2530
組成O	32640	19570	9560	6890	4330	3730	2870	2050
組成P	30730	19140	10830	7760	4720	4000	3120	2450
組成Q	29710	18250	10270	7350	4530	3550	2930	2330
組成R	28640	17990	10470	6480	4620	3870	3040	2460
組成S	28070	17460	9920	6070	4120	3640	2650	2310
組成T	26570	17340	9750	6360	4290	3830	2710	2330
組成U	25130	16730	9480	5880	4070	3560	2660	2130
組成V	25820	14640	9170	5850	4160	3620	2750	2300

【００１７】

なお、上記データは各溶媒に、ＣＰＰＯ　０．１６４モル／Ｌ、１－ｃＢＰＥＡ　０．００７４モル／Ｌ加えたものであり、この溶液０．８４ｃｃに酸化液０．４２ｃｃを加える。酸化液は調合３と同じものを使用した。この酸化液の溶媒にフタル酸ジメチルを使用しても、ほぼ同様の数値が得られた。

上記したように、安息香酸ベンジル、安息香酸ブチルの添加量の増加と共に、発光輝度が少しづつ低下する傾向にある。

本発明は、安全性の高い溶媒を発明することが主目的であるから、ＡＴＢＣのみ又は１０～３０％他の例えば安息香酸ベンジル等を添加するのが望ましい。さらにＣＰＰＯ濃度０．１３モルの溶液を調合する時は安息香酸ベンジルを１０～２０％（容量）加え、ＣＰＰＯ濃度０．１６モルの溶液を調合する時は、安息香酸ベンジルを２０～３０％加えるのが効果的である。

【００１８】

ＡＴＢＣに安息香酸ベンジル３０％加えた組成Ｄの長期保存テストの結果を下記

に示す。

イ.組成Ｄ調合後、その０．８４ｃｃに上記した調合３の酸化液を０．４２ｃｃ加え測定。

ロ．組成Ｄを６０℃で２週間ガラス容器に密閉保存したものを測定。

ハ．組成Ｄを６０℃で４週間ガラス容器に密閉保存したものを測定。

【００１９】

表５

単位（ｍｃｄ/ｍ^2）

	2分	15分	60分	120分	180分	240分	300分	360分
イ	32800	17260	10380	6780	5200	4000	3050	2480
ロ	30910	17150	10250	6710	4920	3950	3030	2430
ハ	30420	16270	9470	5940	4390	3470	2760	2170

【００２０】

６０℃で２週間保存すると２分後の発光強度は約６％落ち、４週間では約７％低下するにとどまっている。６０℃で４週間の保存条件は常温で２年間の保存に相当するといわれているので、実用上保存性に問題はない。

【００２１】

【発明の効果】

本発明によれば、上記のごとく安全で、且つ貯蔵性に優れ、発光性能の良好な化学発光組成物を提供できる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】化学発光の有機溶媒に使用されているフタル酸ジブチルは,近年環境ホルモンの疑いがある為、国によっては使用禁止又は禁止の方向へむかっている。本発明は、それに代わる安全で、且つ貯蔵性に優れ、発光性能の良好な化学発光組成物の提供。

【解決手段】過酸化水素を含んだ組成物と修酸エステル、蛍光物質を含んだ組成物の混合により、化学発光を呈する系において、修酸エステル及び蛍光物質の溶媒として、アセチルクエン酸エステル又はアセチルクエン酸エステルを含む有機溶媒を使用した化学発光組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００３－１０８５０１
受付番号	５０３００６０６７４５
書類名	特許願
担当官	第六担当上席　　００９５
作成日	平成１５年　４月１５日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】　平成15年 4月14日

次頁無

【書類名】　手続補正書
【あて先】　特許庁長官殿
【事件の表示】
　【出願番号】　特願2003-108501
【補正をする者】
　【識別番号】　000230630
　【氏名又は名称】　株式会社ルミカ
　【代表者】　原田　士郎
【手続補正　1】
　【補正対象書類名】　明細書
　【補正対象項目名】　発明の詳細な説明
　【補正方法】　変更
　【補正の内容】　1
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】　036722
　【納付金額】　6,000円
【プルーフの要否】　要

【発明の詳細な説明】

【０００４】

【課題を解決するための手段】

化学発光組成物中の１成分である、修酸エステルは例えば、ビス（２，４，５－トリクロロー６－カルボブトキシフェニル）オキザレートやビス（２，４，５－トリクロローカルボペントキシフェニル）オキザレート（以下ＣＰＰＯと略す）等が代表例である。化学発光組成物中の有機溶媒は、人体に対する安全性と共にこのＣＰＰＯが希望する濃度まで、溶解することが必要である。種々の実験の結果、アセチルクエン酸エステルが良好な溶媒として見い出された。アセチルクエン酸エステルの代表例であるアセチルクエン酸トリブチルの安全性を下記に示す。アセチルクエン酸トリブチル（以下ＡＴＢＣと略す）の製法はクエン酸とブタノールのエステル化反応でクエン酸トリブチルを作り、次にクエン酸のＯＨ基を封じる為、無水酢酸でアセチル化する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００３－１０８５０１
受付番号	５０３００６６２５２８
書類名	手続補正書
担当官	西村　明夫　　２２０６
作成日	平成１５年　４月２８日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】	平成15年 4月22日
【補正をする者】	申請人
【識別番号】	000230630
【住所又は居所】	福岡県古賀市糸ヶ浦６５番地
【氏名又は名称】	株式会社ルミカ

次頁無

特願２００３－１０８５０１

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００２３０６３０］

１．変更年月日　　１９９７年１０月１６日
［変更理由］　　住所変更
住　所　　福岡県古賀市糸ヶ浦６５番地
氏　名　　日本化学発光株式会社

２．変更年月日　　２００１年　２月１４日
［変更理由］　　名称変更
住　所　　福岡県古賀市糸ヶ浦６５番地
氏　名　　株式会社ルミカ